

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316625

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

C07C 69/86

B01J 31/02

// C07B 41/08

C07B 61/00

(21)Application number : 09-129471

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.05.1997

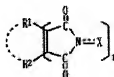
(72)Inventor : ISHII YASUTAKA  
NAKANO TATSUYA

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC HYDROXYCARBONIC ACID DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound without forming metals salts as a by-product by protecting phenolic hydroxyl group of a cresol with a protective group and carrying out an oxidizing reaction of the protected cresol with oxygen in the presence of an imide compound.

SOLUTION: A methyl group-containing aromatic compound in which phenolic hydroxyl group is protected by a protective group (e.g. o-, m- or p-cresol, methylnaphthol, xylenol, dimethylnaphthol, dihydroxytoluene or dihydroxyxylene) is brought into contact with oxygen in the presence of an imide compound represented by the formula [R1 and R2 are each H, a halogen, an alkyl, an aryl, a cycloalkyl, etc., and R1 and R2 may be combined with each other to form a double bond or a ring; X is oxygen or hydroxyl; (n) is 1 to 3] (an alicyclic polyvalent carboxylic acid anhydride such as N-hydroxyphthalimide is cited as an especially preferred one) at 0 to 300° C, preferably 30 to 250° C for 30 min to 48 hr to thereby afford the objective compound.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316625

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	
C 0 7 C 69/86		C 0 7 C 69/86	
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02	1 0 2 Z
// C 0 7 B 41/08		C 0 7 B 41/08	
61/00	3 0 0	61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-129471	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市堺区町1番地
(22) 出願日	平成9年(1997)5月20日	(72) 発明者	石井 康敬 大阪府高槻市別所本町19-21
		(72) 発明者	中野 達也 兵庫県姫路市新在家中の町6-20
		(74) 代理人	弁理士 鍛田 充生

(54) 【発明の名称】 芳香族オキシカルボン酸誘導体の製造方法

(57) 【要約】

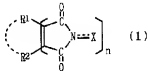
【課題】 芳香族オキシカルボン酸誘導体を得る。

【解決手段】 フェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護されているメチル基含有芳香族性化合物を、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物の存在下、酸素酸化して、芳香族オキシカルボン酸誘導体を得る。保護基には、例えば、アシル基などが含まれる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護されているメチル基含有芳香族性化合物を、一般式(1)

【化1】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なっており、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1〜3の整数を示す)で表されるイミド化合物の存在下、酸素と接触させて、芳香族オキシカルボン酸誘導体を製造する方法。

【請求項2】 保護基が、炭素数2〜6の脂肪族アシル基である請求項1記載の芳香族オキシカルボン酸誘導体の製造方法。

【請求項3】 酸素との接触により生成し、かつフェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護された芳香族オキシカルボン酸を、保護基の脱離反応に供し、遊離のヒドロキシル基を生成させる請求項1または2記載の芳香族オキシカルボン酸誘導体の製造方法。

【請求項4】 酸素との接触により生成し、かつフェノール性ヒドロキシル基がアシル基により保護された芳香族オキシカルボン酸を、アルコールと反応させて、遊離のヒドロキシル基を有する芳香族オキシカルボン酸エステルを生成させる請求項2記載の芳香族オキシカルボン酸誘導体の製造方法。

【請求項5】 アシルオキシトルエンを、請求項1記載の一般式(1)で表されるイミド化合物の存在下、酸素と接触させて、アシルオキシ安息香酸を生成させ、このアシルオキシ安息香酸とアルコールとを反応させてオキシ安息香酸又はそのエステルを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキシ安息香酸誘導体などの芳香族オキシカルボン酸誘導体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オキシ安息香酸のうち、o-オキシ安息香酸(サリチル酸)は、染料又はその中間体、防腐剤、保存剤、角質溶解剤、皮膚病治療剤などとして用いられており、特にその誘導体のアセチルサリチル酸(アスピリン)は、解熱、鎮痛、消炎剤として極めて重要な化合物である。また、p-オキシ安息香酸は、ポリエステル

の原料などとして用いられ、そのエステル誘導体は、防カビ剤や保存剤として用いられている。o-オキシ安息香酸又はp-オキシ安息香酸は、従来、フェノールと、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムとを用いるKolbe-Schmitt(コルベ-シュミット)反応により、オキシ安息香酸のナトリウム塩又はカリウム塩を経て製造されている。このオキシ安息香酸塩は、工業的には、硫酸などの酸により、遊離のヒドロキシル基を有するオキシ安息香酸に変換されているため、副生する金属塩(硫酸ナトリウムまたは硫酸カリウムなど)の処理が必要である。特開平8-38909号公報には、基質(炭化水素など)の酸素酸化において、イミド化合物(例えば、N-ヒドロキシフタルイミド)を触媒として用いる酸化方法が提案されている。この酸化方法を、メチル基を有する芳香族性化合物に適用すると、カルボキシル基を有する芳香族性化合物を生成できる。しかし、この酸素酸化方法を、クレゾールなどの化合物に適用しても、オキシ安息香酸を得るのは困難である。

【0003】

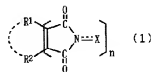
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ヒドロキシル基及びメチル基を有する芳香族性化合物から、芳香族オキシカルボン酸誘導体を製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、金属塩を副生することなく、芳香族オキシカルボン酸誘導体を製造できる方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、クレゾールのフェノール性ヒドロキシル基を保護基で保護して、イミド化合物の存在下、酸素酸化反応に供すると、オキシ安息香酸誘導体を生成できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の芳香族オキシカルボン酸誘導体の製造方法は、フェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護されているメチル基含有芳香族性化合物(以下、単に「保護基導入芳香族化合物」と称する)を、一般式(1)

【0005】

【化2】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なっており、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。又は酸素原子又はヒ

ドロキシル基を示し、 $n$ は1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物の存在下、酸素と接触させて製造方法である。

【0006】前記保護基には、例えば、 $C_{14}$  脂肪族アシル基が含まれる。なお、酸素との接触により生成し、かつ保護基により保護されている芳香族オキシカルボン酸から、保護基を脱離させてもよい。酸素との接触により生成し、かつアシル基により保護されている芳香族オキシカルボン酸は、例えば、アルコールとの反応により、アシル基を脱離できる。なお、本明細書では、「フェノール性ヒドロキシル基及びメチル基含有芳香族性化合物」を、単に、「芳香族性化合物」と称する。

【0007】

【発明の実施の形態】

【芳香族性化合物】芳香族性化合物には、少なくとも1つのフェノール性ヒドロキシル基と、少なくとも1つのメチル基とが芳香環に置換している。具体的には、芳香族性化合物には、例えば、 $o$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、5-メチル- $\alpha$ -ナフトール、6-メチル- $\beta$ -ナフトールなどのメチルナフトール、複数のメチル基を有する芳香族性化合物(例えば、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール)、ジメチル- $\alpha$ -ナフトール、ジメチル- $\beta$ -ナフトールなど)、複数のヒドロキシル基を有する芳香族性化合物(例えば、2, 3-ジヒドロキシトルエン、2, 4-ジヒドロキシトルエン、2, 5-ジヒドロキシトルエン、3, 4-ジヒドロキシトルエン、3, 5-ジヒドロキシトルエン、6, 7-ジヒドロキシ-2-メチルナフトレンなど)、複数のヒドロキシル基及びメチル基を有する芳香族性化合物(例えば、4, 6-ジヒドロキシ- $m$ -キシレン、2, 6-ジヒドロキシ- $p$ -キシレン)などが挙げられる。

【0008】芳香族性化合物は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子)、メチル基以外のアルキル基(例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの直鎖状 $C_{1-5}$ アルキル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの $C_{1-4}$ アルコキシ基)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基などの $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基)、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基などが置換されている。このような置換基を有する芳香族性化合物には、例えば、ハロゲン含有芳香族性化合物(例えば、2-クロロ-4-オキシトルエンなどの塩素含有オキシトルエンなど)、 $C_{1-4}$ アルキル基含有芳香族性化合物(例えば、2-エチル-4-オキシトルエンなど)、アミノ基含有芳香族性化合物(例えば、2-アミノ-4-オキシトル

エンなど)などが含まれる。

【0009】本発明の特色は、芳香族性化合物を直接酸素酸化反応に供するのではなく、芳香族性化合物のフェノール性ヒドロキシル基を保護基で保護し、芳香族性化合物のメチル基を酸素酸化する点にある。保護基には、例えば、 $t$ -ブチル基、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など)、アラール基(例えば、ベンジル基、2, 6-ジクロロベンジル基、3-プロモベンジル基、2-ニトロベンジル基、4-ジメチルカルバモイルベンジル基、トリフェニルメチル基など)、テトラヒドロピラニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、 $t$ -ブトキシカルボニル基など)、アラールキオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、2-プロモベンジルオキシカルボニル基など)、ジアルキルホスフィノチル基(例えば、ジメチルホスフィノチル基など)、ジアリールホスフィノチル基(例えば、ジフェニルホスフィノチル基など)などが挙げられる。好ましい保護基には、アシル基などが含まれる。前記アシル基には、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、パレリル、イソパレリル、ピバロイル基などの $C_{1-4}$ 脂肪族アシル基、好ましくは $C_{1-3}$ アシル基が含まれる。

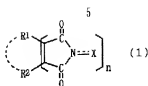
【0010】アシル基によるヒドロキシル基の保護は、慣用的方法、例えば、芳香族性化合物と、アシル化剤とを反応させることにより行うことができる。アシル化剤には、例えば、酢酸、プロピオン酸、 $n$ -酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ピバリン酸などの $C_{1-4}$ 脂肪族一価カルボン酸(好ましくは $C_{1-3}$ カルボン酸)、及びこれらの誘導体【例えば、酸無水物(例えば、無水酢酸、無水吉草酸など)、酸ハロゲン化物(例えば、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチリルなどの酸塩化物など)】などが含まれる。アシル化剤は、一種または二種以上組み合わせられて用いてもよい。アシル化剤の使用量は、例えば、フェノール性ヒドロキシル基1個当たりの芳香族性化合物1モルに対して1モル以上(例えば、1～100モル程度)の範囲から選択できる。

【0011】【保護基導入芳香族性化合物の酸化】本発明では、保護基導入芳香族性化合物を、酸触媒(イミド化合物)の存在下、酸素酸化する。このような酸化方法では、保護基導入芳香族性化合物のメチル基を酸素酸化して、芳香族オキシカルボン酸誘導体を生成できるため、金属塩(例えば、硫酸ナトリウムや硫酸カリウムなど)は副生しない。

【0012】前記イミド化合物には、一般式(1)で表される化合物が含まれる。

【0013】

【化3】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して二重結合、又は芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す)

前記一般式(1)において、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素及びフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの $C_{1-10}$ アルキル基、好ましくは $C_{1-4}$ アルキル基、特に $C_{1-4}$ アルキル基が挙げられる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの $C_{1-10}$ アルコキシ基、好ましくは $C_{1-4}$ アルコキシ基、特に $C_{1-4}$ アルコキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロ\*

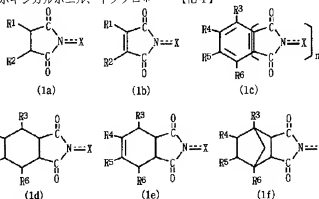
\*ポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などの $C_{1-10}$ アルコキシカルボニル基、好ましくは $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基、特に $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基が含まれる。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、パレリル、イソパレリル、ヒパロイル基などの $C_{1-10}$ アシル基が例示できる。

【0014】前記置換基 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なつていてもよい。また、前記一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環または縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0015】好ましいイミド化合物には、下記式(1a)～(1f)で表される化合物が含まれる。

【0016】

【化4】



(式中、 $R^1 \sim R^6$  は、同一又は異なつて、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^1$ 、 $R^2$  および n は前記に同じ) 置換基 $R^1 \sim R^6$  において、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ハロゲン原子としては、前記 $R^1$  及び $R^2$  の項で例示の置換基または原子が挙げられる。

【0017】置換基 $R^1 \sim R^6$  は、通常、水素原子、炭

素数1～4程度のアルキル基、カルボキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。前記一般式(1)において、Xは酸素原子またはヒドロキシル基を示し、nは、通常、1～3程度、好ましくは1又は2である。一般式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

【0018】好ましいイミド化合物としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミドなど)、脂環族多価カルボン酸

無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラヒドロフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなど)などが挙げられる。これらのイミド化合物は高い酸化能を有している。特に好ましいイミド化合物には、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0019】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンN<sub>H</sub>: OHとを反応させて酸無水物基を開環した後、開環してイミド化することにより調整できる。酸化触媒は、一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒(共酸化剤)には、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などの周期表13族元素(ホウ素B、アルミニウムAlなど)を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。

【0020】前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素(例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素)、4族元素(チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど)、5族元素(バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど)、6族元素(クロムCr、モリブデンMo、タンステンWなど)、7族元素(マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど)、8族元素(鉄Fe、ルテチウムRu、オスミウムOs)、9族元素(コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIrなど)、10族元素(ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど)、11族元素(銅Cu、銀Ag、金Auなど)などが挙げられる。

【0021】好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素(例えば、Ceなどのランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3族元素、Ti、Zrなどの4族元素、V、Nbなどの5族元素、Cr、Mo、Wなどの6族元素、Mn、Tc、Reなどの7族元素、Fe、Ruなどの8族元素、Co、Rhなどの9族元素、Niなどの10族元素、Cuなどの11族元素)、Bなどの13族元素が含まれる。助触媒を構成する金属元素の酸化数は、特に制限されず、元素の種類に応じて、例えば、0、+2、+3、+4、+5、+6などであってもよい。助触媒としては、二価の遷移金属化合物(例

え、二価のコバルト化合物、二価のマンガン化合物など)を用いる場合が多い。

【0022】助触媒は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物、複酸化物または酸素酸塩、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やヘテロリ酸又はその塩などである場合が多い。また、ホウ素化合物としては、例えば、水酸化ホウ素(例えば、ボラン、ジボラン、テトラボランなど)、ホウ酸(例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸など)、ホウ酸塩(例えば、ホウ酸マンガンなど)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのホウ素酸化物、ボラゼン、ボラゼンなどの窒素化合物、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>などのハロゲン化合物、ホウ酸エステル(例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど)などが挙げられる。

【0023】水酸化物には、例えば、Mn(OH)<sub>2</sub>、MnO(OH)やこれらに対応する金属水酸化物(例えば、Ti(OH)<sub>3</sub>などの水酸化チタン、V(OH)<sub>3</sub>などの水酸化バナジウムなど)などが含まれる。金属酸化物には、例えば、酸化チタン(例えば、TiO<sub>2</sub>など)、酸化ジルコニウム(例えば、ZrO<sub>2</sub>など)、酸化バナジウム(例えば、VO<sub>2</sub>、VO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など)、酸化クロム(例えば、CrO<sub>3</sub>など)、酸化モリブデン(例えば、MoO<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oなど)、酸化マンガン(例えば、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>など)、酸化鉄、酸化コバルト(例えば、CoO<sub>2</sub>など)、酸化ロジウム、酸化銅などが含まれる。複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>、LaMnO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、CaO・xMnO<sub>2</sub>(x=0.5, 1, 2, 3, 5)、マンガン酸塩[例えば、Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>などのマンガン(V)酸塩、K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>などのマンガン(IV)酸塩、KMnO<sub>4</sub>などの過マンガン酸塩]、チタン酸塩(例えば、K<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>など)、ジルコニウム酸塩(例えば、K<sub>2</sub>ZrO<sub>4</sub>など)、バナジウム酸塩(例えば、K<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KVO<sub>3</sub>など)、クロム酸塩(例えば、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>など)などが含まれる。

【0024】有機酸塩としては、例えば、酢酸塩(例えば、酢酸チタン、酢酸ジルコニウム、酢酸マンガン、酢酸鉄、酢酸コバルト、酢酸銅など)、プロピオン酸塩(例えば、プロピオン酸マンガン、プロピオン酸コバルトなど)、ナフテン酸塩(例えば、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルトなど)、ステアリン酸塩(例えば、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸銅など)、チオシアニド酸塩(例えば、チオシアニド酸マンガンなど)や対応するC塩、N塩、Pd塩などが例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸塩(例えば、硝酸チタン、硝酸ジルコニウム、硝酸クロム、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸銅など)やこれらに対応する硫酸塩、リン酸塩および炭酸塩

(例えば、硫酸バナジウム、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸銅など) などが挙げられる。また、ハロゲン化合物としては、例えば、塩化物 (例えば、 $\text{TiCl}_3$  などの塩化チタン;  $\text{ZrCl}_4$  などの塩化ジルコニウム;  $\text{VCl}_2$ 、 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$  などの塩化バナジウム;  $\text{CrCl}_3$  などの塩化クロム;  $\text{MoCl}_5$  などの塩化リブデン;  $\text{MnCl}_2$  などの塩化マンガン;  $\text{FeCl}_3$  などの塩化鉄;  $\text{CoCl}_2$  などの塩化コバルト; 塩化ロジウム、塩化ニッケル; 塩化パラウム; 塩化白金;  $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$  などの塩化銅など) やこれらに対応するフッ化物や臭化物 (例えば、 $\text{CuF}$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuBr}_2$  などのフッ化または臭化銅など) などのハロゲン化合物や、 $\text{M}_2^+\text{TlCl}_3$ 、 $\text{M}_2^+\text{TiCl}_4$ 、 $\text{M}_2^+\text{TiCl}_5$ 、 $\text{M}_2^+\text{MnCl}_3$ 、 $\text{M}_2^+\text{MnCl}_4$ 、 $\text{M}_2^+\text{MnCl}_5$ 、 $\text{M}_2^+\text{MnCl}_6$  ( $\text{M}$  は一価金属を示す) などの複ハロゲン化合物などが挙げられる。

【02025】錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナド、シクロペンタジエンル基、塩素、臭素などのハロゲン原子、CO、CN、酸基原子、H<sub>2</sub>O（アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）などのリン化合物、NH<sub>3</sub>（アンミン）、NO、NO<sub>2</sub>（ニトロ）、NO<sub>2</sub>（ニトラ）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していることも、好ましい配位子には、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナド、ハロゲン原子、CO、CN、H<sub>2</sub>O（アコ）、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oを含めて実在含有化合物が含まれる。

【0026】好ましい錯体には、前記好ましい遷移金属元素を含む錯体が含まれる。遷移金属元素と配位子とは適当に組合せて錯体を構成することができ、例えば、アセチルアセトン錯塩（例えば、セリウムアセチルアセトナト、チタンアセチルアセトナト、酸化チタンアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト、バナジウムアセチルアセトナト、酸化バナジウムアセチルアセトナト、クロムアセチルアセトナト、モリブデンアセチルアセトナト、マンガンアセチルアセトナト、鉄アセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、ルチニウムアセチルアセトナト、銅アセチルアセトナトなど）、カルボニル錯体化合物などであってもよい。

【0027】ヘテロポリ酸を形成するポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V（バナジウム）

酸)、Mo(モリブデン酸)およびW(タングステン酸)の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限される、例えばBe、B、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、S、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、Os、Ir、Pt、Cuなどであってもよい。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、モリブデンタングステン酸、バナジウムモリブデン酸、バナジウムタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、リンバナドタングステン酸などが挙げられる。

【0028】一般式(1)で表されるイミド化合物、又はこのイミド化合物および前記触媒で構成される触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒系は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカ/アルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、一般式

(1) で表されるイミド化合物 0.1~50 重量部、好ましくは 0.5~30 重量部、さらに好ましくは 1~20 重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体 100 重量部に対して、0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~25 重量部、さらに好ましくは 1~20 重量部程度である。

【0029】前記一般式(1)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、保護基導入芳香族化合物1モルに対して、0.01モル(0.1モル%)~1モル(100モル%)、好ましくは、0.01モル(0.1モル%)~0.5モル(50モル%)、さらに好ましくは、0.01~0.30モル程度であり、0.01~0.25モル程度である場合が多い。

【0030】また、助触媒（共酸化剤）の使用量も、例えば、保護基導入芳香族化合物1モルに対して0.001モル（0.1モル%）～0.7モル（70モル%）、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.001～0.3モル程度であり、0.005～0.1モル（例えば、0.005～0.1モル）程度である場合が多い。

【0031】なお、一般式(1)で表されるイミド化合物に対する助触媒の割合は、反応速度、選択率を損わない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001~10モル、好ましくは0.005~5モル、さらに好ましくは0.01~3モル程度であり、0.01~5モル程度である場合が多い。

【0032】ヘテロポリ酸又はその塩を助触媒として使用する場合、保護基導入芳香族化合物100重量部に対して0.1~25重量部、好ましくは0.5~10重量

部、さらに好ましくは1～5重量部程度である。

【0033】前記酸化触媒の存在下、保護基導入芳香族化合物を酸素と接触させて酸化すると、メチル基が選択的に酸化され、高い転化率及び選択率で、ほぼ定量的に芳香族オキシカルボン酸誘導体（保護基により保護されている芳香族オキシカルボン酸）が生成する。具体的には、例えば、アシルオキシトルエン又はアシルオキシメチルナフタレンを、前記酸素酸化反応に供すると、アシルオキシ安息香酸又はアシルオキシナフトエ酸が生成する。

【0034】酸化反応に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状態酸素を利用するのが有利である。分子状態酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を用いてもよい。操作性および安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、例えば、メチル基1個当たりの保護基導入芳香族化合物1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～10モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。

【0035】酸化反応は、通常、反応に不活性な溶媒中で行われる。前記溶媒としては、例えば、プロトン酸（例えば、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸など）、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）など）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ペンソニトリルなど）、アミド類（例えば、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなど）、アルコール類（例えば、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）、脂肪族炭化水素（例えば、ヘキサン、オクタンなど）、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼンなど）、ハロゲン化炭化水素（例えば、クロロホルムなど）、ニトロ化合物（例えば、ニトロメタン、ニトロベンゼンなど）、エステル類（例えば、酢酸エチルなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、これらの混合溶媒などが挙げられる。なお、溶媒として、有機カルボン酸（酢酸、プロピオン酸など）を用いると、芳香族化合物を、そのフェノール性ヒドロキシル基を保護基により保護せずに、酸化反応に供することができる。

【0036】なお、前記酸化反応では、比較的温和な条件であっても門限に反応が進行する。反応温度は、イミド化合物や保護基導入芳香族化合物の種類などに応じて、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～200℃程度の範囲から適当に選択でき、通常、70～150℃（例えば、70～120℃）程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm（例えば、1.5～

80atm）、好ましくは2～70atm、さらに好ましくは5～50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、分子状態酸素の存在下又は分子状態酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0037】〔保護基の脱離（除去）〕前記酸化反応により生成し、かつフェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護されている芳香族オキシカルボン酸を、保護基の脱離反応に供して、保護基を脱離させてもよい。ヒドロキシル基の保護基の脱離は、慣用の方法、例えば、保護基導入芳香族化合物と酸又は塩基との反応により行うことができる。酸として、例えば、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）、有機酸（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸など）、酸性イオン交換樹脂（例えば、スルホン残基、ホスホン残基、ホスフィン残基を有するイオン交換樹脂など）、三フッ化ホウ素などのルイス酸などが挙げられる。塩基として、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、ピリジン、モルホリンなどの複素環式アミンなどの塩基性窒素原子を含む化合物などが挙げられる。

【0038】また、酸化反応により生成し、かつフェノール性ヒドロキシル基がアシル基により保護されている芳香族オキシカルボン酸は、アルコールとの反応により、アシル基を脱離させてもよい。なお、この反応では、触媒などとして前記酸や塩基を用いてもよい。

【0039】前記アルコールには、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノールなどのC<sub>14</sub>飽和脂肪族一価アルコール（好ましくはC<sub>14</sub>アルコール、さらに好ましくはC<sub>14</sub>低級アルコール）などが含まれる。アルコールは、一種又は二種以上組み合わせてもよい。

【0040】アルコールの使用量は、例えば、アシルオキシカルボン酸1個当たりの芳香族アシルオキシカルボン酸1モルに対して1モル以上（例えば、1～100モル）、好ましくは1～50モル（例えば、1～20モル）、さらに好ましくは2～10モル程度の範囲から選択できる。なお、アルコールは、過剰量を使用する場合が多い。

【0041】アシル基により保護されている芳香族オキシカルボン酸を、アルコールと反応させると、遊離のヒドロキシル基を有する芳香族オキシカルボン酸又はその誘導体（例えば、オキシ安息香酸エステル、オキシナフ



トエ酸エステルなどの芳香族オキシカルボン酸エステル)が生成する。例えば、アシルオキシ安息香酸を、メタノールと反応させると、オキシ安息香酸メチルが生成する。アシルオキシ安息香酸と $C_{12}$ アルコールとを反応させると、防カビ剤(特に清涼飲料水の保存剤)として有用なオキシ安息香酸- $C_{12}$ アルキルエステルを生成できる。また、芳香族オキシカルボン酸エステルは、ポリエステル原料として極めて有用である。

【0042】芳香族オキシカルボン酸誘導体、触媒(例えば、イミド化合物)、溶媒などは、慣用の分離方法、例えば、濃縮、濃縮、蒸留、晶析、抽出、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法などにより回収することができる。なお、回収した触媒や溶媒は再利用してもよい。

【0043】

【発明の効果】本発明では、フェノール性ヒドロキシル基が保護基により保護されたメチル基含有芳香族性化合物を、イミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、酸素酸化しているため、芳香族オキシカルボン酸誘導体を効率よく生成できる。また、金属塩を副生させることなく、芳香族オキシカルボン酸誘導体を製造できる。

【0044】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0045】実施例1

p-クレゾール1.08g(10ミリモル)と酢酸25mlとの混合物を、110℃で5時間攪拌し、p-アセトキシトルエンを生成させた。この反応混合物に、N-ヒドロキシフタルイミド0.16g(1ミリモル)及びコバルト(II)アセチルアセトナト0.018g(0.05ミリモル)を加え、酸素雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。得られた反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、p-アセトキシ安息香酸が収率92%で得られた。p-クレゾールの転化率は95%であった。

【0046】前記反応混合物を濃縮して、酢酸などの低沸点物質を除去した後、p-アセトキシ安息香酸に対して3倍モルのメタノールと、イオン交換基の量がp-アセトキシ安息香酸に対して5倍当量となる量の陽イオン交換樹脂[ダイヤイオンBK-210;三菱化学(株)製]gを添加し、60℃で4時間攪拌した。その結果、p-オキシ安息香酸メチルが収率91%で得られた。p-アセトキシ安息香酸の転化率は95%であった。